

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2002-146157**
 (43)Date of publication of application : **22.05.2002**

(51)Int.CI.

C08L 57/00
 C08F218/04
 C08K 5/24
 C08L 31/02
 C09D 5/02
 C09D157/00
 // C09D129/04
 (C08F218/04
 C08F220:58)

(21)Application number : **2000-386117**(71)Applicant : **UNITIKA CHEM CO LTD**(22)Date of filing : **15.11.2000**(72)Inventor : **KASAI MASATOSHI
NOGUCHI HIROSHI****(54) SYNTHETIC RESIN EMULSION COMPOSITION****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an emulsion composition excellent in workability because of long pot life even in a state in which a crosslinking agent is compounded with a mixed liquid of an emulsion and capable of exhibiting excellent adhesive strength and water-proof adhesive strength even when dried at relatively low temperature.

SOLUTION: This synthetic resin emulsion composition is obtained by compounding (A) a water-based emulsion containing, as an emulsifying and dispersing agent, a saponified product of a diacetoneacrylamide-fatty acid vinyl ester copolymer containing 0.1-15 mol% diacetoneacrylamide unit and containing, as a dispersoid, a polymer of ethylenically unsaturated monomer with (B) a monofunctional hydrazine-based compound.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

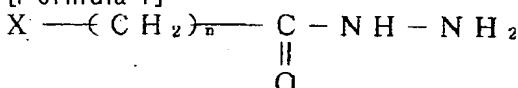
CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] (A) a diacetone acrylamide unit — 0.1–15–mol % — the synthetic–resin emulsion constituent characterized by coming to blend (B) 1 organic–functions hydrazine system compound with the aquosity emulsion which uses the saponification object of the diacetone acrylamide–fatty–acid vinyl ester copolymer to contain as emulsification and a dispersant, and makes the polymer of an ethylenic unsaturated monomer a dispersoid.

[Claim 2] The synthetic–resin emulsion constituent according to claim 1 characterized by a 1 organic–functions hydrazine system compound being the monocarboxylic acid hydrazide expressed with the following chemical formula 1.

[Formula 1]



[X shows hydrogen or a hydroxyl group and n shows the integer to 1–18.]

[Translation done.]

BEST AVAILABLE COPY

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] About a synthetic-resin emulsion constituent, further, this invention is excellent in workability and relates to the synthetic-resin emulsion constituent which discovers the bond strength and the waterproof bond strength which were excellent also when it was comparatively used at low temperature.

[0002]

[Description of the Prior Art] The emulsion which manufactured polyvinyl alcohol (it is hereafter written as PVA) as emulsification and a dispersant (protective colloid) is used for many applications for many years including adhesives and a coating. However, it was easy to swell in water the coat which moisture is evaporated and is obtained from the above-mentioned emulsion since the PVA itself is water solubility, and since PVA was eluted when the coat is immersed underwater, it had the problem that the water resisting property was insufficient.

[0003] Although the method (Japanese Patent Publication No. -60192 [No.] official report) of making a hydrazine compound react to the emulsion using PVA which has the aceto acetyl group as an approach of solving these troubles is proposed and the emulsion coat obtained by this approach is excellent in a water resisting property In order to manufacture the aceto acetylation PVA used here The addition reaction of the diketene was carried out to PVA system resin, or a complicated production process, such as carrying out the ester exchange reaction of the aceto acetyl group, was needed for it, it was a disadvantageous approach industrially, and upwards, while the problem was in the homogeneity of a product, working life was short and the problem was in workability.

[0004] Moreover, artificers are the advantageous manufacture approaches industrially, and have proposed the emulsion constituent which consists of the emulsion using the PVA system polymer which has a diacetone radical in a high side chain and hydrazine compound of the homogeneity of a product (JP,10-17746,A), this PVA system resin did not have a problem on manufacture, although the water resisting property of the coat obtained from this constituent was very excellent, it could not say that the pot life of an emulsion was enough, but the problem was in workability.

[0005] Although this invention persons have proposed the emulsion constituent (JP,10-130455,A) which consists of the emulsion, the hydrazine compound, and the organic amine compound which used the diacetone acrylamide denaturation PVA, the emulsion constituent (JP,11-29681,A) which used the hydrazine derivative which made the ketone compound react to a hydrazine compound as a cross linking agent as an approach of improving this pot life and pot life is improved, it cannot say that some applications are enough as pot life, but a waterproof emulsion constituent with still more sufficient workability is desired.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention improves the fault of such a conventional technique, even if it uses advantageous water soluble resin as emulsification and a dispersant industrially and a cross linking agent lives together into the mixture of the emulsion obtained, its pot life is long, workability is excellent, and even if it moreover dries at low temperature comparatively, it aims at offering the synthetic-resin emulsion constituent with which the coat which demonstrates the outstanding water resisting property is obtained.

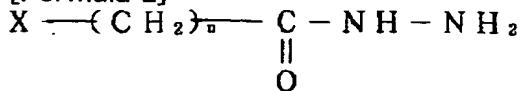
[0007]

[Means for Solving the Problem] that to which the synthetic-resin emulsion constituent of this invention attains this purpose -- it is -- (A) diacetone-acrylamide unit -- 0.1 - 15 mol % -- it is characterized by coming to blend (B) 1 organic-functions hydrazine system compound with the aquosity emulsion which uses the saponification object of the diacetone acrylamide-aliphatic series vinyl ester copolymer to contain

as emulsification and a dispersant, and makes the polymer of an ethylenic unsaturated monomer a dispersoid, and said 1 organic-functions hydrazine system compound has the desirable monocarboxylic-acid hydrazide expressed with the following chemical formula 2.

[0008]

[Formula 2]



[0009] [X shows hydrogen or a hydroxyl group and n shows the integer to 1-18.]

[0010]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained to a detail.

[0011] The saponification object (it is hereafter written as DAVES) of the diacetone acrylamide-aliphatic series vinyl ester copolymer used as emulsification and a dispersant of the aquosity emulsion (A) used by this invention can be manufactured by the well-known approach of saponifying the polymer which copolymerized and obtained diacetone acrylamide and aliphatic series vinyl ester.

[0012] As fatty-acid vinyl ester used for the above-mentioned copolymerization, formic-acid vinyl, vinyl acetate, propionic-acid vinyl, and vinyl pivalate are mentioned, and vinyl acetate is industrially desirable especially.

[0013] Various kinds of polymerization methods, such as bulk polymerization better known than before, solution polymerization, a suspension polymerization, and an emulsion polymerization, are possible for the copolymerization approach of the above-mentioned fatty-acid vinyl ester and diacetone acrylamide, and it is industrially desirable. [of the solution polymerization which uses a methanol as a solvent especially]

[0014] The saponification approach of the polymer obtained by copolymerizing fatty-acid vinyl ester and diacetone acrylamide has the industrially desirable approach of applying alkali saponification better known than before or acid saponification, and adding and carrying out alcoholysis of the hydroxylation alkali to mixed solutions, such as methanol solution of a polymer or a methanol, water, methyl acetate, and benzene, especially.

[0015] Above DAVES is the range which does not check the effectiveness of this invention. With diacetone acrylamide or fatty-acid vinyl ester [copolymerizable] For example, partial saturation monocarboxylic acid, and its ester, salt, anhydride and amide nitril, such as a crotonic acid, an acrylic acid, and a methacrylic acid, Partial saturation dicarboxylic acid and its salts, such as a maleic acid, an itaconic acid, and a fumaric acid, Both partial saturation dibasic-acid monoalkyl ester, such as maleic-acid monomethyl and itaconic-acid monomethyl, the alpha olefins of carbon numbers 2-30, alkyl vinyl ether, and vinyl pyrrolidone may be copolymerized. In addition, what back-denaturalized obtained DAVES in the range which does not check an effect of the invention by reactions, such as acetalization, urethane-izing, etherification, graft-izing, phosphoric-ester-izing, and the aceto acetylation, may be used.

[0016] The 0.1-15-mol range of the content of the diacetone acrylamide unit of above DAVES is %, and it is 0.5-10-mol % preferably. The purpose of deck-watertight-luminaire-izing cannot be attained as the content of a diacetone acrylamide unit is less than [0.1 mol %]. Moreover, even if a content exceeds 15-mol %, since the decentralization at the time of deck-watertight-luminaire-ized effectiveness not only becoming saturation, but performing an emulsion polymerization since water solubility falls falls, it is not desirable.

[0017] Moreover, more than 85 mol % has [whenever / 3 or more mPa-s and saponification] 4% water-solution viscosity desirable although the polymerization degree of above DAVES and whenever [saponification] are not restricted in 20 degrees C.

[0018] As an example of the ethylenic unsaturated monomer used as the raw material of the polymer of the dispersoid of the aquosity emulsion (A) used by this invention Olefins, such as ethylene, a propylene, and an isoprene, a vinyl chloride, Halogenation olefins, such as vinyl fluoride, a vinylidene chloride, and vinylidene fluoride, Formic-acid vinyl, vinyl acetate, propionic-acid vinyl, BASA tic acid vinyl, Vinyl ester, such as vinyl pivalate, an acrylic acid, a methacrylic acid, Acrylic ester, such as a methyl acrylate, an ethyl acrylate, butyl acrylate, and 2-ethylhexyl acrylate, A methyl methacrylate, ethyl methacrylate, methacrylic-acid butyl, 2-ethylhexyl methacrylate, Methacrylic ester, such as methacrylic-acid dodecyl and methacrylic-acid 2-hydroxyethyl, To acrylic-acid dimethylaminoethyl, dimethylaminoethyl methacrylate and the 4th class ghosts of these, and a pan Acrylamide, methacrylamide, N-methylol acrylamide, Acrylamide system monomers, such as N,N-dimethylacrylamide and diacetone acrylamide, In addition, although diene system monomers, such as N-vinyl pyrrolidone, a butadiene, an isoprene, and a chloroprene, etc. are mentioned and these being independent or two sorts or more can be mixed and used, vinyl acetate is desirable especially.

[0019] As the manufacture approach of the aquosity emulsion (A) used by this invention How to use the water solution of DAVES for emulsification and a dispersant, to add temporarily or continuously and to carry out the emulsion polymerization of said ethylenic unsaturated monomer to the bottom of existence of a polymerization initiator, Moreover, there is a method of adding and carrying out the emulsion polymerization of the mixture which emulsified the ethylenic unsaturated monomer using the water solution of DAVES to the polymerization system of reaction continuously etc., in addition said DAVES may be added by adding after mixing to an aquosity emulsion.

[0020] In addition, 1-30 mass section use of the amount of said DAVES used is usually carried out to the polymer 100 mass section of an ethylenic unsaturated monomer.

[0021] Moreover, as a polymerization initiator used in the case of manufacture of an aquosity emulsion (A), the well-known initiator used for an emulsion polymerization is usually applicable. For example, persulfate, such as a hydrogen peroxide, potassium persulfate, sodium persulfate, and ammonium persulfate, is mentioned. As a redox system initiator, moreover, the (a) hydrogen peroxide, cumene hydroperoxide, it was chosen from t-butyl hydroperoxide, persulfate, persulfuric acid t-butyl, and benzoic-acid t-butyl -- at least -- a kind -- (b) It is used in the combination of (a), (b) or (a) and (b), and (c) among reducibility matter, such as a metal ion which can receive electronic transitions, such as Fe²⁺, Cr²⁺, V²⁺, Co²⁺, Ti³⁺, and Cu²⁺, the (c) Rongalite, and 1-ascorbic acid.

[0022] In case the aquosity emulsion (A) of this invention is manufactured, the emulsification, dispersants, and chain transfer agents other than DAVES can be used together if needed. As emulsifiers other than DAVES Un-denaturalizing and a denaturation PVA system polymer, water-soluble synthetic macromolecule, anionic, Nonionicity, a cationic surfactant, water-soluble naturally-occurring polymers, or its derivative can be mentioned. As a chain transfer agent For example, n propyl mercaptan, n-butyl mercaptan, n octyl mercaptan, Although n-dodecyl mercaptan, n-hexadecyl mercaptan, 2-mercaptoethanol, the thioglycerol, thioglycolic acid and its salt, 2-mercaptopropionic acid and its salt, methyl mercaptan, ethyl mercaptan, etc. can be mentioned It is not restricted to these.

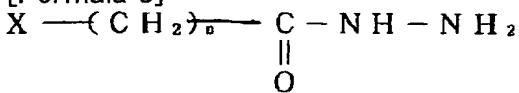
[0023] With the 1 organic-functions hydrazine system compound used as a (B) component of this invention It is the compound which contains a hydrazino radical or one hydrazide radical in intramolecular. For example, monomethylhydrazine, dimethylhydrazine, an ethyl hydrazine, n-propyl hydrazine, i-propyl hydrazine, n-butyl hydrazine, i-butyl hydrazine, t-butyl hydrazine, n-octyl hydrazine, A hydroxymethyl hydrazine, a hydroxyethyl hydrazine, a hydroxypropyl hydrazine, An allyl compound hydrazine, a benzyl hydrazine, phenylhydrazine, a naphthyl hydrazine, Mono-hydrazine compounds, such as phenylhydrazine-p-sulfonic acid, HORUMU hydrazide, The aceto hydrazide, propionic-acid hydrazide, butanoic acid hydrazide, valeric-acid hydrazide, Caproic-acid hydrazide, oenanthic acid hydrazide, caprylic-acid hydrazide, Pelargonic acid hydrazide, capric-acid hydrazide, lauric-acid hydrazide, Stearin acid hydrazide, methyl cull BAZETO, ethyl cull BAZETO, A semicarbazide hydrochloride, stearin acid hydrazide, salicylic-acid hydrazide, To a mono-hydrazide compound and the aforementioned mono-hydrazine compound, or mono-hydrazide compounds, such as para-hydroxybenzoic-acid hydrazide, benzoic-acid hydrazide, and 1-naphthoic-acid hydrazide, an acetone, A mono-hydrazine derivative, mono-hydrazide derivative, etc. to which low-boiling point ketones, such as a methyl ethyl ketone and a diethyl ketone, were made to react are included.

[0024] Although a monomethylhydrazine acetone hydrazone, an ethyl hydrazine methyl-ethyl-ketone hydrazone, etc. are mentioned, for example and the aceto hydrazide acetone hydrazone, a propionic-acid hydrazide methyl-ethyl-ketone hydrazone, etc. are illustrated as mono-hydrazide derivative as said mono-hydrazine derivative, it does not restrict to these.

[0025] Although it is especially desirable and can illustrate the aceto hydrazide, propionic-acid hydrazide, butanoic acid hydrazide, valeric-acid hydrazide, etc., the monocarboxylic acid hydrazide shown with the following chemical formula 3 also in the aforementioned mono-hydrazine compound, mono-hydrazide compounds, and those derivatives is not restricted to them as a cross linking agent of this invention, in order to show high deck-watertight-luminaire-ized effectiveness.

[0026]

[Formula 3]



[0027] [X shows hydrogen or a hydroxyl group and n shows the integer to 1-18.]

[0028] Although especially a limit does not have the addition of (B) 1 organic-functions hydrazine system compound used by this invention and it can adjust the addition of arbitration, to the DAVES100 mass section used as emulsification and a dispersant, 0.1 - 50 mass section is desirable, and is 0.5 - 30 mass

section more preferably, and it can choose an addition according to the purpose of use.

[0029] Although the synthetic-resin emulsion constituent of this invention comes to blend (B) 1 organic-functions hydrazine system compound with (A) aquosity emulsion The need is accepted at this. The PVA system resin of un-denaturalizing and denaturation, starch, methyl cellulose, Cellulosics, such as a carboxymethyl cellulose, a polyacrylic acid derivative, Plasticizers, such as inorganic bulking agents, such as other naturally-occurring polymers, such as gelatin, synthetic macromolecule, a calcium carbonate, titanium oxide, clay, a kaolin, talc, and a silica, a glycerol, and a sorbitol, a surfactant, a defoaming agent, a chelating agent, etc. can be blended in the range which does not spoil the effectiveness of this invention.

[0030] Moreover, the pot life of an emulsion is further improvable by adding an organic amine compound or ammonia to the synthetic-resin emulsion constituent of this invention. As an organic amine compound used here Various kinds of things can be used. For example, monoethanolamine, aminoethylethanolamine, Monoisopropanolamine, N -(2-hydroxypropyl)- Ethylenediamine, 2-amino-1-butanol, 2-amino-2-methyl-1-propanol, 3-amino-1-propanol, 2-amino-2-methyl-1,3-propanediol, First-class alkanolamines, such as 2-amino-2-ethyl-1,3-propanediol and tris (hydroxyethyl)-aminomethane, Diethanolamine, a methylethanol amine, a butyl methanol amine, The second class alkanolamines, such as hydroxyethylacetamid and diisopropanolamine, Triethanolamine, methylmethanolamine, dimethylethanolamine, The third class alkanolamines, such as diethyl ethanolamine, ethyl diethanolamine, and tri-isopropanolamine, Monomethylamine, ethylamine, n propylamine, isopropylamine, Allylamine, n butylamine, an isobutyl amine, tert butylamine, First-class alkylamines, such as cyclohexylamine, dimethylamine, The second class alkylamines, such as diethylamine and diisopropylamine, The third class alkylamines, such as a trimethylamine, a glycine, an alanine, A valine, a leucine, an isoleucine, a serine, a threonine, an aspartic acid, Glutamic acid, an asparagine, a glutamine, a lysine, a methionine, a phenylalanine, amino carboxylic acids, such as amino acid, such as a thyrosin, an aminobenzoic acid, aminocaproic acid, aminobutyric acid, and amino dodecanoic acid, an aminoethyl-ized acrylic polymer, ammonia, etc. are mentioned, and these are independent -- or two or more sorts can use it, mixing.

[0031] The emulsion constituent which consists of the aquosity emulsion and 1 organic-functions hydrazine system compound which used DAVES of this invention as emulsification and dispersants About the reason for demonstrating the water resisting property excellent in the condition of the coat which crosslinking reaction does not occur in the state of mixed liquor, but it is stable, and was dried by one side Although it was not necessarily able to solve enough, since there is only one the hydrazino radical or hydrazide radical which a 1 organic-functions hydrazine system compound has in mixed liquor, and has the carbonyl group of DAVES and reactivity, [comparatively stable] Although the structure of cross linkage cannot be formed between DAVES(s), a hydrazine is desorbed from a 1 organic-functions hydrazine system compound, the structure of cross linkage is formed between DAVES(s), and it is thought that it is deck-watertight-luminaire-ized as desiccation progresses and the concentration of DAVES and a 1 organic-functions hydrazine system compound increases.

[0032]

[Example] An example explains this invention concretely below. In addition, the engine performance of the obtained emulsion constituent was evaluated as follows.

** . Viscosity stability (pot-life trial)

Time amount until it leaves and gels an emulsion constituent at 30 degrees C was measured.

** . Bonding strength (measurement trial of compressive shear bond strength)

According to the ordinary state trial of compressive shear bond strength, and the water resistant test (JIS-K6852), the following approaches estimated the bonding strength of an emulsion constituent. The emulsion constituent was applied and stuck on the 25mmx35mmx10mm bar by 100 g/m² in the 25mmx20mm adhesion side, and it compressed for 5 minutes by the load of 490 in all KPa(s), and dried by 20 degrees C and 65RH% for 48 hours. By ordinary state trial, after being immersed in underwater [30-degree C] in the water resistant test in the condition as it is for 3 hours, compressive shear strength was measured in the condition [having got wet], respectively.

** . In accordance with the following criteria, comprehensive evaluation of the evaluation of the comprehensive evaluation above was carried out.

O : both the above-mentioned stability of an emulsion constituent and bonding strength are very excellent.

O : both the above-mentioned stability of an emulsion constituent and bonding strength have reached practical use level.

x: The above-mentioned stability of an emulsion constituent or bonding strength has not reached practical use level.

[0033] After teaching the vinyl acetate 672 mass section, the diacetone acrylamide 10 mass section, and the methanol 178 mass section into the flask which attached example of synthetic example composition 1 agitator, the thermometer, dropping funnel, and reflux condenser of DAVES system resin and performing

the nitrogen purge in a system, the temperature up of the internal temperature was carried out to 60 degrees C. The solution which dissolved the 2 and 2'-azobisiso BUCHIRIRO nitril 1 mass section in this system at the methanol 50 mass section was added, and the polymerization was started. The solution which dissolved the diacetone acrylamide 55 mass section in the methanol 35 mass section was dropped with constant speed over 5 hours after polymerization initiation, m-dinitrobenzene was added as polymerization inhibitor 6 hours after, and the polymerization was suspended. Polymerization yield was 78%. The vinyl acetate which remains while adding a methanol steam to the obtained reaction mixture was distilled, and 50% methanol solution of the vinyl acetate system polymer containing a diacetone acrylamide copolymerization component was obtained. The methanol 50 mass section and the 4% methanol solution 10 mass section of a sodium hydroxide could be added to this mixture 500 mass section, it mixed, and the saponification reaction was performed at 40 degrees C. The obtained gel object was ground, after the methanol often washed, it dried, and the saponification object of a diacetone acrylamide-vinyl acetate copolymer was obtained. Moreover, it became clear by ultimate analysis measurement that the content of the diacetone acrylamide unit in this resin was 5.0-mol %. 4% water-solution viscosity in 20 degrees C of this resin was 26.8 mPa·s, and whenever [saponification] was 98.4-mol %. In addition, this viscosity measured the rotational speed of 60rpm using the Brookfield viscometer.

[0034] The saponification object of a diacetone acrylamide-vinyl acetate copolymer as shown in Table 1 like the synthetic example 1 was obtained except changing the synthetic example 2 - 3 preparation presentation, as shown in Table 1.

[0035]

[Table 1]

	仕込み組成(質量部)		DAVES分析値		
	酢酸 エニル	メタ-ル アセトアリ ルミド	ケン化度 [モル%]	粘度 [mPa·s]	変性度 [モル%]
合成例 1	672	263	65	98.4	26.8
合成例 2	694	294	12	98.2	25.6
合成例 3	702	296	2	98.5	25.3
				0.05	

[0036] 40 mass sections were taught to the example 1 reflux cooler, the dropping funnel, the thermometer, and the glass polymerization container equipped with nitrogen blowing-in opening, and the saponification object (it is [whenever / 4% water-solution viscosity 26.8 mPa·s / in 20 degrees C / and saponification] 5.0-mol % whenever [98.4-mol % and denaturation]) of the diacetone acrylamide-vinyl acetate copolymer obtained in the ion-exchange-water 500 mass section and the synthetic example 1 was completely dissolved in them at 95 degrees C. After adding the vinyl acetate 460 mass section continuously over 2 hours, having cooled this to 70 degrees C, having added the ammonium persulfate 0.5 mass section, and stirring under nitrogen-gas-atmosphere mind, the temperature up was carried out to 80 degrees C, the aging reaction was performed for further 2 hours, the emulsion polymerization was completed, and the vinyl acetate system resin emulsion of 50% of solid content concentration was obtained.

[0037] The 50 mass % water-solution 5 mass section of propionic-acid hydrazide was added in this emulsion 100 mass section (propionic-acid hydrazide addition: 2.5 mass % / emulsion), it often mixed, and the emulsion constituent was produced.

[0038] About this emulsion constituent, when the pot-life trial was performed, as shown in Table 2, the outstanding viscosity stability was shown and it did not gel for three months. Moreover, the bonding strength at the time of using this emulsion constituent is 7680KPa(s) in an ordinary state trial, and each was excellent in the water resistant test with 5850KPa(s).

[0039] As a 1 organic-functions hydrazine system compound added to example 2 emulsion, it changed into the aceto hydrazide from propionic-acid hydrazide, and except having added 5 mass sections as a 50 mass % water solution (aceto hydrazide addition: 2.5 mass % / emulsion), the emulsion constituent was produced in the emulsion 100 mass section like the example 1, and the pot-life trial and the measurement trial of compressive shear bond strength were performed in it. As a result was shown in Table 2, each bonding strength in viscosity stability, an ordinary state trial, and a water resistant test was good.

[0040] As a 1 organic-functions hydrazine system compound added to example 3 emulsion, it changed into dimethylhydrazine from propionic-acid hydrazide, and except having added 10 mass sections as a 50 mass % water solution (dimethylhydrazine addition: 5 mass % / emulsion), the emulsion constituent was produced in the emulsion 100 mass section like the example 1, and the pot-life trial and the measurement trial of compressive shear bond strength were performed in it. As a result was shown in Table 2, each bonding strength in viscosity stability, an ordinary state trial, and a water resistant test was good.

[0041] It replaces with the saponification object of the diacetone acrylamide-vinyl acetate copolymer obtained in the example 1 of example 4 composition. Whenever [saponification object (4% water-solution viscosity 25.6 mPa-s in 20 degrees C) saponification / of the diacetone acrylamide-vinyl acetate copolymer obtained in the synthetic example 2] 98.2-mol %, A vinyl acetate system resin emulsion is produced like an example 1 except having used 1.0-mol % whenever [denaturation]. The 50 mass % water-solution 5 mass section of PIROPION acid hydrazide was added in this emulsion 100 mass section (propionic-acid hydrazide addition: 2.5 mass % / emulsion), it often mixed, and the emulsion constituent was produced.

[0042] Like the example 1, the emulsion constituent was produced and the pot-life trial and the measurement trial of compressive shear bond strength were performed. As a result was shown in Table 2, each bonding strength in viscosity stability, an ordinary state trial, and a water resistant test was good.

[0043] 40 mass sections were taught to the example 5 reflux cooler, the dropping funnel, the thermometer, and the glass polymerization container equipped with nitrogen blowing-in opening, and the DAVES system resin (it is [whenever / 4% water-solution viscosity 26.8 mPa-s / in 20 degrees C / and saponification] 5.0-mol % whenever [98.4-mol % and denaturation]) obtained in the ion-exchange-water 500 mass section and the synthetic example 1 was completely dissolved in them at 95 degrees C. Cooling this to 70 degrees C, adding the anionic surfactant (Japanese emulsifier company make, new call 707SF) 1 mass section and the ammonium persulfate 0.5 mass section, and stirring under nitrogen-gas-atmosphere mind The 2-ethylhexyl acrylate 225 mass section, the methyl-methacrylate 225 mass section, After adding continuously the mixed monomer system of the acrylic-acid 10 mass section over 2 hours, the temperature up was carried out to 80 degrees C, the aging reaction was performed for further 2 hours, the emulsion polymerization was completed, and the acrylic resin emulsion was obtained.

[0044] This emulsion was used, the emulsion constituent was produced like the example 1 (propionic-acid hydrazide addition: 2.5 mass % / emulsion), and the pot-life trial and the measurement trial of compressive shear bond strength were performed. As a result was shown in Table 2, each bonding strength in viscosity stability, an ordinary state trial, and a water resistant test was good.

[0045] As a 1 organic-functions hydrazine system compound added to example 6 emulsion, it changed into dimethylhydrazine from propionic-acid hydrazide, and except having added 10 mass sections as a 50 mass % water solution (dimethylhydrazine addition: 5 mass % / emulsion), the emulsion constituent was produced in the emulsion 100 mass section like the example 5, and the pot-life trial and the measurement trial of compressive shear bond strength were performed in it. As a result was shown in Table 2, each bonding strength in viscosity stability, an ordinary state trial, and a water resistant test was good.

[0046] It replaces with the saponification object of the diacetone acrylamide-vinyl acetate copolymer obtained in the example 1 of example of comparison 1 composition. non-denaturalized PVA (4% water-solution viscosity in 20 degrees C -- 26.6 mPa-s) A vinyl acetate system resin emulsion is produced like an example 1 except having used [whenever / saponification] 0.0-mol % whenever [98.5 mol % and denaturation]. The 50 mass % water-solution 5 mass section of propionic-acid hydrazide is added in this emulsion 100 mass section (propionic-acid hydrazide addition: 2.5 mass % / emulsion). It often mixed, the emulsion constituent was produced and the pot-life trial and the measurement trial of compressive shear bond strength were performed like the example 1. Although viscosity stability was good as a result was shown in Table 2, bonding strength was low as compared with the example, and especially the bonding strength in a water resistant test was low.

[0047] It replaces with the saponification object of the diacetone acrylamide-vinyl acetate copolymer obtained in the example 1 of example of comparison 2 composition. the saponification object (4% water-solution viscosity in 20 degrees C -- 25.3 mPa-s) of the diacetone acrylamide-vinyl acetate copolymer obtained in the synthetic example 3 A vinyl acetate system resin emulsion is produced like an example 1 except having used [whenever / saponification] 0.05-mol % whenever [98.5 mol % and denaturation]. The 50 mass % water-solution 5 mass section of propionic-acid hydrazide is added in this emulsion 100 mass section (propionic-acid hydrazide addition: 2.5 mass % / emulsion). It often mixed, the emulsion constituent was produced and the pot-life trial and the measurement trial of compressive shear bond strength were performed like the example 1. Although viscosity stability was good as a result was shown in Table 2, bonding strength was low as compared with the example, and especially the bonding strength in a water resistant test was low.

[0048] Except not adding example of comparison 3 propionic-acid hydrazide, the emulsion constituent was produced like the example 1 and the pot-life trial and the measurement trial of compressive shear bond strength were performed. Although viscosity stability was good as a result was shown in Table 2, bonding strength was low as compared with the example, and especially the bonding strength in a water resistant test was low.

[0049] Replace with the propionic-acid hydrazide added as an example of comparison 4 1 organic-

functions hydrazine system compound, and the adipic-acid dihydrazide which is a 2 organic-functions hydrazine system compound is used as a water solution 10%. Except having carried out 20 mass sections addition (adipic-acid dihydrazide addition: 2 mass % / emulsion), the emulsion constituent was produced in the emulsion 100 mass section like the example 1, and the pot-life trial and the measurement trial of compressive shear bond strength were performed in it like the example 1. Although bonding strength was good as a result was shown in Table 2, gelation took place after 5 minutes by the pot-life trial, and viscosity stability was extremely bad.

[0050] In case adipic-acid dihydrazide is used as an example of comparison 5 2 organic-functions hydrazine system compound 5 mass sections were beforehand added for 10% water solution of isopropanolamine in the emulsion 100 mass section (adipic-acid dihydrazide addition: -- 2 mass % / emulsion --) Isopropanolamine addition: Except 0.5 mass % / emulsion, the emulsion constituent was produced like the example 4 of a comparison, and the pot-life trial and the measurement trial of compressive shear bond strength were performed like the example 1. Although bonding strength was good as a result was shown in Table 2, gelation took place 27 days after by the pot-life trial, and it was not able to be said that viscosity stability was enough.

[0051] Except not adding example of comparison 6 propionic-acid hydrazide, the emulsion constituent was produced like the example 5 and the pot-life trial and the measurement trial of compressive shear bond strength were performed. Although viscosity stability was good as a result was shown in Table 2, bonding strength was low as compared with the example, and especially the bonding strength in a water resistant test was low.

[0052] Replace with the propionic-acid hydrazide added as an example of comparison 7 1 organic-functions hydrazine system compound, and the adipic-acid dihydrazide which is a 2 organic-functions hydrazine system compound is used as a water solution 10%. Except having carried out 20 mass sections addition (adipic-acid dihydrazide addition: 2 mass % / emulsion), the emulsion constituent was produced in the emulsion 100 mass section like the example 1, and the pot-life trial and the measurement trial of compressive shear bond strength were performed in it like the example 1. Although bonding strength was good as a result was shown in Table 2, gelation took place after 8 minutes by the pot-life trial, and viscosity stability was extremely bad.

[0053]

[Table 2]

	エマルジョン組成物の粘度安定性 (ゲル化時間)	圧縮剪断接着強さ (kPa)		総合評価
		常態試験	耐水試験	
実施例 1	3ヶ月以上	7680	5850	◎
実施例 2	3ヶ月以上	7520	5530	◎
実施例 3	3ヶ月以上	7250	5320	◎
実施例 4	3ヶ月以上	6510	4210	○
実施例 5	3ヶ月以上	7110	5280	◎
実施例 6	3ヶ月以上	7040	4850	○
比較例 1	3ヶ月以上	3810	540	×
比較例 2	3ヶ月以上	3930	710	×
比較例 3	3ヶ月以上	2780	420	×
比較例 4	5分	8060	6270	×
比較例 5	27日	7460	5480	×
比較例 6	3ヶ月以上	2720	1360	×
比較例 7	8分	7640	6320	×

[0054]

[Effect of the Invention] The synthetic-resin emulsion constituent of this invention has good viscosity stability in the state of emulsion mixture, and since pot life is long, even if workability is excellent and it dries it at low temperature comparatively, sufficient bonding strength and waterproof bonding strength are demonstrated so that clearly from the above explanation.

[0055] Although the synthetic-resin emulsion constituent of this invention is useful for large applications, such as adhesives which need a water resisting property, a coating, a paper processing agent, various

binders, and mortar admixture, and it is useful especially as adhesives especially, it does not restrict to this.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-146157

(P2002-146157A)

(43)公開日 平成14年5月22日 (2002.5.22)

(51)Int.Cl.
C 08 L 57/00
C 08 F 218/04
C 08 K 5/24
C 08 L 31/02
C 09 D 5/02

識別記号

F I
C 08 L 57/00
C 08 F 218/04
C 08 K 5/24
C 08 L 31/02
C 09 D 5/02

テ-マコード(参考)
4 J 0 0 2
4 J 0 3 8
4 J 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 2 書面 (全 9 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-386117(P2000-386117)

(71)出願人 591046685

ユニチカケミカル株式会社
大阪府堺市築港新町3丁11番地

(22)出願日 平成12年11月15日 (2000.11.15)

(72)発明者 河西 将利

大阪府堺市若松台1-2-1-210

(72)発明者 野口 博司

大阪府大阪市福島区福島4-2-56

(74)代理人 100067921

弁理士 大島 道男

(54)【発明の名称】 合成樹脂エマルジョン組成物

最終頁に続く

(57)【要約】

【課題】 エマルジョン混合液に架橋剤が配合された状態でも、ボットライフが長いため、作業性が優れないとあり、かつそれを比較的低温で乾燥しても、優れた接着強度および耐水接着強度を発揮するエマルジョン組成物を提供する。

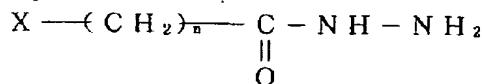
【解決手段】 (A) ジアセトンアクリルアミド単位を0.1~1.5モル%含有するジアセトンアクリルアミド-脂肪酸ビニルエステル共重合体のケン化物を乳化・分散剤とし、エチレン性不飽和单量体の重合体を分散質とする水性エマルジョンに(B)一官能ヒドラジン系化合物を配合してなる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ジアセトンアクリルアミド単位を0.1～15モル%含有するジアセトンアクリルアミド-脂肪酸ビニルエステル共重合体のケン化物を乳化・分散剤とし、エチレン性不飽和单量体の重合体を分散質とする水性エマルジョンに(B) 一官能ヒドラジン系化合物を配合してなることを特徴とする合成樹脂エマルジョン組成物。

【請求項2】 一官能ヒドラジン系化合物が下記の化学式1で表されるモノカルボン酸ヒドラジドであることを特徴とする請求項1記載の合成樹脂エマルジョン組成物。

【化1】



(Xは水素あるいは水酸基を示し、nは1～18までの整数を示す)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は合成樹脂エマルジョン組成物に関するものであり、更には、作業性に優れ、比較的低温で使用した際も優れた接着強度および耐水接着強度を発現する合成樹脂エマルジョン組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】ポリビニルアルコール（以下、PVAと略記する）を乳化・分散剤（保護コロイド）として製造したエマルジョンは、古くから接着剤、塗料をはじめ、多くの用途で利用されている。しかしながら、PVA自身が水溶性であるため、上記エマルジョンから水分を蒸発させて得られる皮膜は水に膨潤しやすく、その皮膜を水中に浸漬した場合にはPVAが溶出するため、その耐水性が不十分であるという問題があった。

【0003】これらの問題点を解決する方法として、アセトアセチル基を有するPVAを用いたエマルジョンにヒドラジン化合物を反応させる方法（特公平-60192号公報）が提案されており、この方法で得られるエマルジョン皮膜は耐水性に優れるが、ここで使用されるアセトアセチル化PVAを製造するには、PVA系樹脂にジケテンを付加反応させたり、あるいはアセトアセチル基をエステル交換反応させるなどの複雑な製造工程が必要となり、工業的に不利な方法である上に、製品の均一性に問題があるとともに、可使時間が短く、作業性に問題があった。

【0004】また、発明者らは、工業的に有利な製造方法であって、かつ製品の均一性の高い、側鎖にジアセトン基を有するPVA系重合体を用いたエマルジョンヒドラジン化合物からなるエマルジョン組成物を提案（特開平10-17746号公報）しており、このPVA系

樹脂は製造上の問題もなく、この組成物から得られる皮膜の耐水性は非常に優れているものの、エマルジョンのポットライフが十分とは言えず、作業性に問題があつた。

【0005】このポットライフを改良する方法として、本発明者らはジアセトンアクリルアミド変性PVAを使用したエマルジョンとヒドラジン化合物および有機アミン化合物からなるエマルジョン組成物（特開平10-130455号公報）、架橋剤としてヒドラジン化合物にケトン化合物を反応させたヒドラジン誘導体を使用したエマルジョン組成物（特開平11-29681号公報）等を提案しており、ポットライフは改良されるが、一部の用途ではポットライフが十分とは言えず、さらに作業性の良い耐水性エマルジョン組成物が望まれている。

【0006】

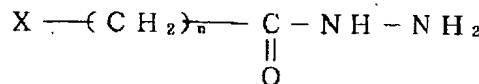
【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような従来技術の欠点を改善し、工業的に有利な水溶性樹脂を乳化・分散剤として使用して、得られるエマルジョンの混合物に架橋剤が共存しても、ポットライフが長く、作業性が優れており、しかも比較的低温で乾燥しても、優れた耐水性を発揮する皮膜が得られる合成樹脂エマルジョン組成物を提供することを目的とするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の合成樹脂エマルジョン組成物は、かかる目的を達成するものであって、(A) ジアセトンアクリルアミド単位を0.1～15モル%含有するジアセトンアクリルアミド-脂肪族ビニルエステル共重合体のケン化物を乳化・分散剤とし、エチレン性不飽和单量体の重合体を分散質とする水性エマルジョンに(B) 一官能ヒドラジン系化合物を配合してなることを特徴とするものであり、前記一官能ヒドラジン系化合物は下記の化学式2で表されるモノカルボン酸ヒドラジドが望ましい。

【0008】

【化2】



【0009】(Xは水素あるいは水酸基を示し、nは1～18までの整数を示す)

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

【0011】本発明で使用する水性エマルジョン(A)の乳化・分散剤として使用されるジアセトンアクリルアミド-脂肪族ビニルエステル共重合体のケン化物（以下、DAVESと略記する）は、ジアセトンアクリルアミドと脂肪族ビニルエステルとを共重合して得た重合体をケン化するなどの公知の方法により製造することができる。

【0012】上記の共重合に使用する脂肪酸ビニルエス

テルとしては、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ビバリン酸ビニルが挙げられ、中でも酢酸ビニルが工業的に好ましい。

【0013】上記の脂肪酸ビニルエステルとジアセトンアクリルアミドとの共重合方法は、従来より公知のバルク重合、溶液重合、懸濁重合、乳化重合などの各種の重合方法が可能であり、中でもメタノールを溶剤として用いる溶液重合が工業的に好ましい。

【0014】脂肪酸ビニルエステルとジアセトンアクリルアミドとを共重合して得られる重合体のケン化方法は、従来より公知のアルカリケン化または酸ケン化を適用することができ、中でも重合体のメタノール溶液またはメタノールと水、酢酸メチル、ベンゼン等の混合溶液に水酸化アルカリを添加して加アルコール分解する方法が工業的に好ましい。

【0015】上記のDAVESは、本発明の効果を阻害しない範囲で、ジアセトンアクリルアミドまたは脂肪酸ビニルエステルと共に重合可能で、例えば、クロトン酸、アクリル酸、メタクリル酸などの不飽和モノカルボン酸およびそのエステル・塩・無水物・アミド・ニトリル類、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸などの不飽和ジカルボン酸およびその塩、マレイン酸モノメチル、イタコン酸モノメチル等の不飽和二塩基酸モノアルキルエステル類、炭素数2~30のα-オレフィン類、アルキルビニルエーテル類、ビニルビロリドン類などとともに共重合したものであっても良い。この他、得られたDAVESを発明の効果を阻害しない範囲でアセタール化、ウレタン化、エーテル化、グラフト化、リン酸エステル化、アセトアセチル化などの反応によって後変性したものでも良い。

【0016】上記のDAVESのジアセトンアクリルアミド単位の含有量は0.1~15モル%の範囲であり、好ましくは0.5~10モル%である。ジアセトンアクリルアミド単位の含有量が0.1モル%未満であると、耐水化の目的を達成することができない。また、含有量が15モル%を超えて、耐水化効果が飽和になるだけでなく、水溶性が低下するため、乳化重合を行う際の分散化が低下するため好ましくない。

【0017】また、上記のDAVESの重合度、ケン化度は制限されないが、20°Cにおける4%水溶液粘度が3mPa·s以上、ケン化度85モル%以上が好ましい。

【0018】本発明で使用する水性エマルジョン(A)の分散質の重合体の原料となるエチレン性不飽和単量体の例としては、エチレン、プロピレン、イソブレンなどのオレフィン、塩化ビニル、フッ化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデンなどのハロゲン化オレフィン、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、バーサチック酸ビニル、ビバリン酸ビニルなどのビニルエステル、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル、ア

クリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシルなどのアクリル酸エステル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチルなどのメタクリル酸エステル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチルおよびこれらの4級化物、さらには、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミドなどのアクリルアミド系単量体、その他N-ビニルビロリドン、ブタジエン、イソブレン、クロロブレンなどのジェン系単量体などが挙げられ、これらは単独あるいは2種以上を混合して用いることができるが、中でも酢酸ビニルが好ましい。

【0019】本発明で使用する水性エマルジョン(A)の製造方法としては、DAVESの水溶液を乳化・分散剤に用いて、重合開始剤の存在下に前記エチレン性不飽和単量体を一時または連続的に添加して乳化重合させる方法、またエチレン性不飽和単量体をDAVESの水溶液を用いて乳化した混合物を、連続的に重合反応系に添加して乳化重合させる方法などがあり、その他にも、水性エマルジョンに後添加で前記DAVESを添加したものであっても良い。

【0020】なお、前記DAVESの使用量は、エチレン性不飽和単量体の重合体100質量部に対して、通常1~30質量部使用される。

【0021】また、水性エマルジョン(A)の製造の際に使用される重合開始剤としては、通常、乳化重合に使用される公知の開始剤を適用することができる。例えば、過酸化水素や過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩が挙げられる。また、レドックス系開始剤としては、(a)過酸化水素、クメンヒドロバーオキシド、t-ブチルヒドロバーオキシド、過硫酸塩、過硫酸t-ブチル、安息香酸t-ブチルの中から選ばれた少なくとも一種、(b)Fe²⁺、Cr²⁺、V²⁺、Co²⁺、Ti³⁺、Cu²⁺等の電子移動を受けることのできる金属イオン、(c)ロンガリット、1-アスコルビン酸等の還元性物質のうち、(a)と(b)または(a)と(b)と(c)の組み合わせで使用される。

【0022】本発明の水性エマルジョン(A)を製造する際に、必要に応じてDAVES以外の乳化・分散剤および連鎖移動剤を併用することができ、DAVES以外の乳化剤としては、未変性および変性PVA系重合体、水溶性合成高分子、アニオン性、ノニオン性、カチオン性の界面活性剤、水溶性天然高分子またはその誘導体などを挙げることができ、連鎖移動剤としては、例えば、n-ブロビルメルカブタン、n-ブチルメルカブタン、n-オクチルメルカブタン、n-デシルメルカブタ

ン、n-ヘキサデシルメルカプタン、2-メルカブトエタノール、チオグリセロール、チオグリコール酸およびその塩、2-メルカブトプロピオン酸およびその塩、メチルメルカプタン、エチルメルカプタン等を挙げることができるが、これらに限られない。

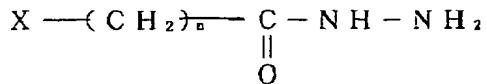
【0023】本発明の(B)成分として使用される一官能ヒドラジン系化合物とは、分子内にヒドラジノ基またはヒドラジド基を1個含有する化合物であり、例えば、モノメチルヒドラジン、ジメチルヒドラジン、エチルヒドラジン、n-ブロビルヒドラジン、i-ブロビルヒドラジン、n-ブチルヒドラジン、i-ブチルヒドラジン、t-ブチルヒドラジン、n-オクチルヒドラジン、ヒドロキシメチルヒドラジン、ヒドロキシエチルヒドラジン、ヒドロキシプロビルヒドラジン、アリルヒドラジン、ベンジルヒドラジン、フェニルヒドラジン、ナフチルヒドラジン、フェニルヒドラジンp-スルホン酸等のモノヒドラジン化合物、ホルムヒドラジド、アセトヒドラジド、ブロビオン酸ヒドラジド、酪酸ヒドラジド、吉草酸ヒドラジド、カプロン酸ヒドラジド、ヘプタン酸ヒドラジド、カブリル酸ヒドラジド、ペラルゴン酸ヒドラジド、カブリン酸ヒドラジド、ラウリン酸ヒドラジド、ステアリン酸ヒドラジド、メチルカルバゼート、エチルカルバゼート、セミカルバジド塩酸塩、ステアリン酸ヒドラジド、サリチル酸ヒドラジド、p-ヒドロキシ安息香酸ヒドラジド、安息香酸ヒドラジド、1-ナフトエ酸ヒドラジド等のモノヒドラジド化合物および前記のモノヒドラジン化合物またはモノヒドラジド化合物にアセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン等の低沸点ケトンを反応させたモノヒドラジン誘導体およびモノヒドラジド誘導体等も含まれる。

【0024】前記モノヒドラジン誘導体としては、例えばモノメチルヒドラジンアセトヒドラジン、エチルヒドラジンメチルエチルケトンヒドラジン等が挙げられ、モノヒドラジド誘導体としては、アセトヒドラジドアセトンヒドラジン、ブロビオン酸ヒドラジドメチルエチルケトンヒドラジン等が例示されるが、これらに限らない。

【0025】前記のモノヒドラジン化合物、モノヒドラジド化合物およびそれらの誘導体の中でも、下記の化学式3で示されるモノカルボン酸ヒドラジドは高い耐水化効果を示すため、本発明の架橋剤として、特に好ましく、アセトヒドラジド、ブロビオン酸ヒドラジド、酪酸ヒドラジド、吉草酸ヒドラジド等を例示することができるが、それらに限らない。

【0026】

【化3】



【0027】〔Xは水素あるいは水酸基を示し、nは1

～18までの整数を示す〕

【0028】本発明で使用される(B)一官能ヒドラジン系化合物の添加量は、特に制限はなく、任意の添加量を調整することができるが、乳化・分散剤として使用したDAVES 100質量部に対して、0.1～50質量部が好ましく、より好ましくは0.5～30質量部であり、使用目的に応じて添加量を選択することができる。

【0029】本発明の合成樹脂エマルジョン組成物は、(A)水性エマルジョンに(B)一官能ヒドラジン系化合物は配合してなるものであるが、これには必要に応じて未変性および変性のPVA系樹脂や澱粉、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等のセルロース誘導体、ポリアクリル酸誘導体、ゼラチン等の他の天然高分子、合成高分子、炭酸カルシウム、酸化チタン、クレー、カオリン、タルク、シリカ等の無機充填剤、グリセリン、ソルビトール等の可塑剤、界面活性剤、消泡剤、キレート剤等を本発明の効果を損なわない範囲で配合することができる。

【0030】また、本発明の合成樹脂エマルジョン組成物に有機アミン化合物またはアンモニアを添加することにより、エマルジョンのボットライフをさらに改良することができる。ここで使用される有機アミン化合物としては、各種のものが使用でき、例えば、モノエタノールアミン、アミノエチルエタノールアミン、モノイソブロバノールアミン、N-(2-ヒドロキシプロビル)-エチレンジアミン、2-アミノ-1-ブタノール、2-アミノ-2-メチル-1-ブロバノール、3-アミノ-1-ブロバノール、2-アミノ-2-メチル-1,3-ブロバンジオール、2-アミノ-2-エチル-1,3-ブロバンジオール、トリス(ヒドロキシエチル)-アミノメタン等の第一級アルカノールアミン、ジエタノールアミン、メチルエタノールアミン、ブチルメタノールアミン、N-アセチルエタノールアミン、ジイソブロバノールアミン等の第二級アルカノールアミン、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、エチルジエタノールアミン、トリイソブロバノールアミン等の第三級アルカノールアミン、メチルアミン、エチルアミン、n-ブロビルアミン、イソブロビルアミン、アリルアミン、n-ブチルアミン、イソブチルアミン、t-ブチルアミン、シクロヘキシルアミン等の第一級アルキルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジイソブロビルアミン等の第二級アルキルアミン、トリメチルアミン等の第三級アルキルアミン、グリシン、アラニン、バリン、ロイシン、イソロイシン、セリン、トレオニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、アスパラギン、グルタミン、リシン、メチオニン、フェニルアラニン、チロシンなどのアミノ酸、アミノ安息香酸、アミノカプロン酸、アミノ酪酸、アミノドテカン酸などのアミノカルボン酸、アミノエチル化アクリルポリマーおよびアンモニア

10
10
20
20
30
30
40
40
50

7
などが挙げられ、これらは単独あるいは2種以上混合して使用することができる。

【0031】本発明のDAVESを乳化・分散剤として使用した水性エマルジョンと一官能ヒドラジン系化合物からなるエマルジョン組成物が、混合液の状態で架橋反応が起こらず、安定であり、一方で乾燥した皮膜の状態で優れた耐水性を発揮する理由については、十分解明できたわけではないが、一官能ヒドラジン系化合物は混合液中では比較的安定であり、DAVESのカルボニル基と反応性を有するヒドラジノ基あるいはヒドラジド基が1個しかないので、DAVESとの間に架橋構造を形成し得ないが、乾燥が進み、DAVESおよび一官能ヒドラジン系化合物の濃度が高まるにつれて、一官能ヒドラジン系化合物からヒドラジンが脱離し、DAVESとの間に架橋構造を形成し、耐水化されるものと考えられる。

【0032】

【実施例】以下に本発明を実施例により具体的に説明する。なお、得られたエマルジョン組成物の性能は次のようにして評価した。

①. 粘度安定性(ポットライフ試験)

エマルジョン組成物を30°Cで放置し、ゲル化するまでの時間を測定した。

②. 接着強さ(圧縮剪断接着強さの測定試験)

エマルジョン組成物の接着強さは、圧縮剪断接着強さの常態試験、耐水試験(JIS-K6852)にしたがって以下の方法で評価した。25mm×35mm×10mmの棒材にエマルジョン組成物を25mm×20mmの接着面に100g/m²で塗布し、貼り合わせて490kPaの荷重で5分間圧縮し、20°C、65RH%で48時間乾燥した。常態試験では、そのままの状態で、耐水試験では、30°Cの水中に3時間浸漬した後、濡れたままの状態で、それぞれ圧縮剪断強さを測定した。

③. 総合評価

上記の評価を下記の基準にしたがって総合評価した。

◎: エマルジョン組成物の上記の安定性、接着強さが共に非常に優れている。

○: エマルジョン組成物の上記の安定性、接着強さが共に

*に実用レベルに達している。

×: エマルジョン組成物の上記の安定性、接着強さのいずれかが実用レベルに達していない。

【0033】DAVES系樹脂の合成例

合成例1

攪拌機、温度計、滴下ロートおよび還流冷却器を取り付けたフラスコ中に、酢酸ビニル672質量部、ジアセトンアクリルアミド10質量部、およびメタノール178質量部を仕込み、系内の窒素置換を行った後、内温を60

10°Cまで昇温した。この系に2,2'-アゾビスイソブチリロニトリル1質量部をメタノール50質量部に溶解した溶液を添加し、重合を開始した。重合開始後、5時間かけて、ジアセトンアクリルアミド55質量部をメタノール3.5質量部に溶解した溶液を一定速度で滴下し、6時間後に重合禁止剤としてm-ジニトロベンゼンを添加し、重合を停止した。重合収率は78%であった。得られた反応混合物にメタノール蒸気を加えながら残存する酢酸ビニルを留出し、ジアセトンアクリルアミド共重合成分を含有する酢酸ビニル系重合体の50%メタノール溶液を得た。この混合物500質量部にメタノール50

20質量部と水酸化ナトリウムの4%メタノール溶液10質量部とを加えてよく混合し、40°Cでケン化反応を行った。得られたゲル状物を粉碎し、メタノールでよく洗浄した後に乾燥して、ジアセトンアクリルアミド-酢酸ビニル共重合体のケン化物を得た。また、元素分析測定により、この樹脂中のジアセトンアクリルアミド単位の含有率は5.0モル%であることが判明した。この樹脂の20°Cにおける4%水溶液粘度は26.8mPa·s、ケン化度は98.4モル%であった。なお、この粘度は、B型粘度計を用いて60rpmの回転速度を測定した。

【0034】合成例2～3

仕込み組成を表1に示すように変える以外は、合成例1と同様にして表1に示すようなジアセトンアクリルアミド-酢酸ビニル共重合体のケン化物を得た。

【0035】

【表1】

	仕込み組成(質量部)			DAVES分析値		
	酢酸ビニル	メタノール	ジアセトンアクリルアミド	ケン化度[モル%]	粘度[mPa·s]	変性度[%]
合成例1	672	263	65	98.4	26.8	5.0
合成例2	694	294	12	98.2	25.6	1.0
合成例3	702	296	2	98.5	25.3	0.05

【0036】実施例1

還流冷却機、滴下ロート、温度計、窒素吹込み口を備えたガラス製重合容器に、イオン交換水500質量部、合成例1で得られたジアセトンアクリルアミド-酢酸ビニ

ル共重合体のケン化物(20°Cにおける4%水溶液粘度26.8mPa·s、ケン化度98.4モル%、変性度5.0モル%)を40質量部を仕込み、95°Cで完全に溶解した。これを70°Cまで冷却し、過硫酸アンモニウ

ム0.5質量部を添加し、窒素雰囲気下で攪拌しながら、酢酸ビニル460質量部を2時間かけて連続的に添加した後、80°Cに昇温し、さらに2時間熟成反応を行い、乳化重合を完結させ、固体分濃度50%の酢酸ビニル系樹脂エマルジョンを得た。

【0037】このエマルジョン100質量部にプロピオン酸ヒドラジドの50質量%水溶液5質量部を添加し（プロピオン酸ヒドラジド添加量：2.5質量%／エマルジョン）、よく混合し、エマルジョン組成物を作製した。

【0038】このエマルジョン組成物について、ポットライフ試験を行ったところ、表2に示すように、優れた粘度安定性を示し、3ヶ月間ゲル化しなかった。また、このエマルジョン組成物を使用した場合の接着強さは、常態試験で7680KPaであり、耐水試験で5850KPaといずれも優れていた。

【0039】実施例2

エマルジョンに添加する一官能ヒドラジン系化合物として、プロピオン酸ヒドラジドからアセトヒドラジドに変更し、エマルジョン100質量部に、50質量%水溶液として5質量部を添加した（アセトヒドラジド添加量：2.5質量%／エマルジョン）以外は実施例1と同様にしてエマルジョン組成物を作製し、ポットライフ試験、圧縮剪断接着強さの測定試験を行った。結果は表2に示すように、粘度安定性、常態試験および耐水試験での接着強さはいずれも良好であった。

【0040】実施例3

エマルジョンに添加する一官能ヒドラジン系化合物として、プロピオン酸ヒドラジドからジメチルヒドラジンに変更し、エマルジョン100質量部に、50質量%水溶液として10質量部を添加した（ジメチルヒドラジン添加量：5質量%／エマルジョン）以外は実施例1と同様にしてエマルジョン組成物を作製し、ポットライフ試験、圧縮剪断接着強さの測定試験を行った。結果は表2に示すように、粘度安定性、常態試験および耐水試験での接着強さはいずれも良好であった。

【0041】実施例4

合成例1で得られたジアセトンアクリルアミド-酢酸ビニル共重合体のケン化物に代えて、合成例2で得られたジアセトンアクリルアミド-酢酸ビニル共重合体のケン化物（20°Cにおける4%水溶液粘度25.6mPa·s）ケン化度98.2モル%、変性度1.0モル%）を使用した以外は実施例1と同様にして酢酸ビニル系樹脂エマルジョンを作製し、このエマルジョン100質量部にビロビオン酸ヒドラジドの50質量%水溶液5質量部を添加し（プロピオン酸ヒドラジド添加量：2.5質量%／エマルジョン）、よく混合し、エマルジョン組成物を作製した。

【0042】実施例1と同様にして、エマルジョン組成物を作製し、ポットライフ試験、圧縮剪断接着強さの測

定試験を行った。結果は表2に示すように、粘度安定性、常態試験および耐水試験での接着強さはいずれも良好であった。

【0043】実施例5

還流冷却機、滴下ロート、温度計、窒素吹込み口を備えたガラス製重合容器に、イオン交換水500質量部、合成例1で得られたDAVES系樹脂（20°Cにおける4%水溶液粘度26.8mPa·s、ケン化度98.4モル%、変性度5.0モル%）を40質量部を仕込み、95°Cで完全に溶解した。これを70°Cまで冷却し、アニオニ性界面活性剤（日本乳化剤社製、ニューコール707SF）1質量部、過硫酸アンモニウム0.5質量部を添加し、窒素雰囲気下で攪拌しながら、アクリル酸2-エチルヘキシル225質量部、メタクリル酸メチル225質量部、アクリル酸10質量部の混合モノマー系を2時間かけて連続的に添加した後、80°Cに昇温し、さらに2時間熟成反応を行い、乳化重合を完結させ、アクリル系樹脂エマルジョンを得た。

【0044】このエマルジョンを使用し、実施例1と同様にしてエマルジョン組成物を作製し（プロピオン酸ヒドラジド添加量：2.5質量%／エマルジョン）、ポットライフ試験、圧縮剪断接着強さの測定試験を行った。結果は表2に示すように、粘度安定性、常態試験および耐水試験での接着強さはいずれも良好であった。

【0045】実施例6

エマルジョンに添加する一官能ヒドラジン系化合物として、プロピオン酸ヒドラジドからジメチルヒドラジンに変更し、エマルジョン100質量部に、50質量%水溶液として10質量部を添加した（ジメチルヒドラジン添加量：5質量%／エマルジョン）以外は実施例5と同様にしてエマルジョン組成物を作製し、ポットライフ試験、圧縮剪断接着強さの測定試験を行った。結果は表2に示すように、粘度安定性、常態試験および耐水試験での接着強さはいずれも良好であった。

【0046】比較例1

合成例1で得られたジアセトンアクリルアミド-酢酸ビニル共重合体のケン化物に代えて、未変性のPVA（20°Cにおける4%水溶液粘度26.6mPa·s、ケン化度98.5モル%、変性度0.0モル%）を使用した以外は実施例1と同様にして酢酸ビニル系樹脂エマルジョンを作製し、このエマルジョン100質量部にプロピオン酸ヒドラジドの50質量%水溶液5質量部を添加し（プロピオン酸ヒドラジド添加量：2.5質量%／エマルジョン）、よく混合し、エマルジョン組成物を作製し、実施例1と同様にして、ポットライフ試験、圧縮剪断接着強さの測定試験を行った。結果は表2に示すように、粘度安定性は良好であったが、接着強さが実施例に比較して低く、特に、耐水試験での接着強さは低かった。

50 【0047】比較例2

合成例1で得られたシアセトンアクリルアミド-酢酸ビニル共重合体のケン化物に代えて、合成例3で得られたシアセトンアクリルアミド-酢酸ビニル共重合体のケン化物(20°Cにおける4%水溶液粘度2.5, 3mPa·s, ケン化度9.8, 5モル%、変性度0.05モル%)を使用した以外は実施例1と同様にして酢酸ビニル系樹脂エマルジョンを作製し、このエマルジョン100質量部にプロピオン酸ヒドラジドの50質量%水溶液5質量部を添加し(プロピオン酸ヒドラジド添加量: 2, 5質量%／エマルジョン)、よく混合し、エマルジョン組成物を作製し、実施例1と同様にして、ポットライフ試験、圧縮剪断接着強さの測定試験を行った。結果は表2に示すように、粘度安定性は良好であったが、接着強さが実施例に比較して低く、特に、耐水試験での接着強さは低かった。

【0048】比較例3

プロピオン酸ヒドラジドを添加しない以外は実施例1と同様にしてエマルジョン組成物を作製し、ポットライフ試験、圧縮剪断接着強さの測定試験を行った。結果は表2に示すように、粘度安定性は良好であったが、接着強さが実施例に比較して低く、特に、耐水試験での接着強さは低かった。

【0049】比較例4

一官能ヒドラジン系化合物として添加したプロピオン酸ヒドラジドに代えて、二官能ヒドラジン系化合物であるアジピン酸ジヒドラジドを10%水溶液として、エマルジョン100質量部に20質量部添加した(アジピン酸ジヒドラジド添加量: 2質量%／エマルジョン)以外は実施例1と同様にしてエマルジョン組成物を作製し、実施例1と同様にして、ポットライフ試験、圧縮剪断接着強さの測定試験を行った。結果は表2に示すように、接着強さは良好であったが、ポットライフ試験で5分後にゲル化が起り、粘度安定性が極端に悪かった。

【0050】比較例5

二官能ヒドラジン系化合物としてアジピン酸ジヒドラジドを使用する際に、エマルジョン100質量部にあらかじめイソプロパノールアミンの10%水溶液を5質量部を添加した(アジピン酸ジヒドラジド添加量: 2質量%／エマルジョン、イソプロパノールアミン添加量: 0.5質量%／エマルジョン)以外は比較例4と同様にしてエマルジョン組成物を作製し、実施例1と同様にして、ポットライフ試験、圧縮剪断接着強さの測定試験を行った。結果は表2に示すように、接着強さは良好であったが、ポットライフ試験で27日後にゲル化が起り、粘度安定性が十分とは言えなかった。

【0051】比較例6

プロピオン酸ヒドラジドを添加しない以外は実施例5と同様にしてエマルジョン組成物を作製し、ポットライフ試験、圧縮剪断接着強さの測定試験を行った。結果は表2に示すように、粘度安定性は良好であったが、接着強さが実施例に比較して低く、特に、耐水試験での接着強さは低かった。

【0052】比較例7

一官能ヒドラジン系化合物として添加したプロピオン酸ヒドラジドに代えて、二官能ヒドラジン系化合物であるアジピン酸ジヒドラジドを10%水溶液として、エマルジョン100質量部に20質量部添加した(アジピン酸ジヒドラジド添加量: 2質量%／エマルジョン)以外は実施例1と同様にしてエマルジョン組成物を作製し、実施例1と同様にして、ポットライフ試験、圧縮剪断接着強さの測定試験を行った。結果は表2に示すように、接着強さは良好であったが、ポットライフ試験で8分後に

30 ゲル化が起り、粘度安定性が極端に悪かった。

【0053】

【表2】

	エマルジョン組成物の粘度安定性 (ゲル化時間)	圧縮剪断接着強さ (kPa)		総合評価
		常温試験	耐水試験	
実施例 1	3ヶ月以上	7680	5850	◎
実施例 2	3ヶ月以上	7520	5530	◎
実施例 3	3ヶ月以上	7250	5320	◎
実施例 4	3ヶ月以上	6510	4210	○
実施例 5	3ヶ月以上	7110	5280	◎
実施例 6	3ヶ月以上	7040	4850	○
比較例 1	3ヶ月以上	3810	540	×
比較例 2	3ヶ月以上	3930	710	×
比較例 3	3ヶ月以上	2780	420	×
比較例 4	5分	8060	6270	×
比較例 5	27日	7460	5480	×
比較例 6	3ヶ月以上	2720	1360	×
比較例 7	8分	7640	6320	×

【0054】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明の合成樹脂エマルジョン組成物は、エマルジョン混合物の状態では、粘度安定性が良好でボットライフが長いため、作業性が優れ、かつそれを比較的低温で乾燥しても、十分な接着強さおよび耐水接着強さを発揮するもの*

*である。

【0055】本発明の合成樹脂エマルジョン組成物は耐水性を必要とする接着剤、塗料、紙加工剤、各種バインダー、モルタル混合剤等の広い用途に有用であり、中でも接着剤として特に有用であるが、これに限らない。

フロントページの続き

(51) Int.CI.⁷
C 09 D 157/00
// C 09 D 129/04
(C 08 F 218/04
220:58)

識別記号

F I
C 09 D 157/00
C 09 D 129/04
(C 08 F 218/04
220:58)

マークコード(参考)

F ターム(参考) 4J002 AC031 AC061 AC091 BB021
BB111 BD031 BD101 BD131
BD141 BE022 BF011 BF021
BG011 BG041 BG051 BG061
BG071 BG121 BG131 BJ001
EQ026 FD010 FD020 FD310
FD312 GH01 GJ01 GK04
GL00 HA07
4J038 CA021 CB001 CD001 CE002
CF001 CG001 CK031 JB17
KA09 MA08 MA10 NA04 NA12
NA23
4J100 AD02P AG02P AG03P AG04P
AG06P AM21Q BA03H BA14Q
CA04 CA31 HA09 HA61 HB39
HE13 HE14 JA01 JA03 JA13
JA15 JA67